

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-21530

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/704			G 1 1 B 5/704	
C 0 9 D 5/23	P Q V		C 0 9 D 5/23	P Q V
7/12	P S K		7/12	P S K

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平8-172515

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月2日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 斉藤 真二

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 遠藤 晴

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富

士写真フイルム株式会社内

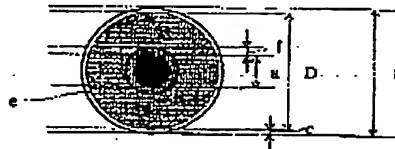
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ディスク状磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 電磁変換特性、特に高密度記録特性が格段に改良され、またあらゆるサイズにおいても、その優れた特性を示すことができるディスク状磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体上に実質的に非磁性である下地層と強磁性金属微粉末または強磁性六方晶フェライト微粉末を結合剤中に分散してなる磁性層をこの順に設けてなり、非磁性支持体が中心面平均表面粗さ $S R a 10 \text{ nm}$ 以下のポリエチレンナフタレートであり、非磁性支持体の厚み $d \text{ } \mu\text{m}$ と記録領域の最外径 $D \text{ mm}$ の間に、関係式 (1) : $1.00 \leq D/d \leq 2.00$ の関係が成り立つことを特徴とするディスク状磁気記録媒体。



a : 中心孔径、b : ディスク外径、
c : ディスク外周と記録領域の最外周との距離
f : 中心孔最外周と記録領域の最内周との距離
D : 記録領域の最外径

図 : 記録領域 □ 及び 図 : 非記録領域 e : 記録領域の最外周

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に実質的に非磁性である下地層と強磁性金属微粉末または強磁性六方晶フェライト微粉末を結合剤中に分散してなる磁性層をこの順に設けてなり、非磁性支持体が中心面平均表面粗さS Ra 10 nm以下のポリエチレンナフタレートであり、非磁性支持体の厚みd μmと記録領域の最外径D mmの間に、関係式(1)： $1.00 \leq D/d \leq 2.00$ の関係が成り立つことを特徴とするディスク状磁気記録媒体。

【請求項2】 記録領域の最外径が35 mm以上、70 mm未満であり、かつ記録領域の最外周が周速5 m/s以上の回転速度で記録再生されることを特徴とする請求項1記載のディスク状磁気記録媒体。

【請求項3】 記録領域の最外周が周速10 m/s以上の回転速度で記録再生され、かつ磁性層の中心面平均表面粗さS Raが5 nm以下であることを特徴とする請求項1または2記載のディスク状磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は磁性層と非磁性層を有し、最上層に強磁性金属微粉末または六方晶フェライト微粉末を含む高密度記録用のディスク状磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 磁気ディスクの分野において、Co変性酸化鉄を用いた2 MBのMF-21HDフロッピーディスクがパーソナルコンピュータに標準搭載されるようになった。しかし扱うデータ容量が急激に増加している今日において、その容量は十分とは言えなくなり、フロッピーディスクの大容量化が望まれていた。

【0003】 従来、磁気記録媒体には酸化鉄、Co変性酸化鉄、CrO₂、強磁性金属粉末、六方晶系フェライト粉末を結合剤中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられる。この中でも強磁性金属微粉末と六方晶系フェライト微粉末は高密度記録特性に優れていることが知られている。高密度記録特性に優れる強磁性金属微粉末を用いた大容量ディスクとしては10 MBのMF-2TD、21 MBのMF-2SDまたは六方晶フェライトを用いた大容量ディスクとしては4 MBのMF-2ED、21 MBフロッピカルなどがあるが、容量、性能的に十分とは言えなかった。このような状況に対し、高密度記録特性を向上させる試みが多くなされている。

【0004】 一方、最近になり薄層磁性層と機能性非磁性層からなるディスク状磁気記録媒体が開発され、100 MBクラスの高容量フロッピーディスクが登場している。これらの特徴を示すものとして、特開平5-109061にはHcが1400 Oe以上で厚さ0.5 μm以下の磁性層と導電性粒子を含む非磁性層を有する構成が、特開平5-197946には磁性層厚より大きい研磨剤を含む

構成が、特開平5-290354には磁性層厚が0.5 μm以下で、磁性層厚の厚み変動を±15%以内とし、表面電気抵抗を規定した構成が、特開平6-68453には粒径の異なる2種の研磨剤を含ませ、表面の研磨剤量を規定した構成が提案されている。

【0005】 しかしながら、急速なディスク状磁気記録媒体の高密度化にともない、このような技術をもってしても満足な特性を得ることが難しくなってきた。その原因を調査したところ、記録密度を大きくしていくと、ヘッドと媒体の接触状態の不安定さ、いわゆるヘッド当たりの悪化と媒体の変形が特性を著しく劣化させることがわかった。特に転送速度を高めるために高速でディスクを回転させるとディスク全体が振動したり、はためいたり(面振れ)が大きくなったりして、ヘッドと媒体間にスペーシングが発生し満足できる特性が得られないことがわかった。

【0006】 また、種々の用途に対応するため、様々な径の高密度ディスクが考案されようとしているが、このような径の異なるディスク媒体では、上記の影響も異なるため解決のための手段が複雑になることがわかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は電磁変換特性、特に高密度記録特性が格段に改良され、またあらゆるサイズにおいても、その優れた特性を示すことができるディスク状磁気記録媒体を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題に対し鋭意検討した結果、従来のディスク媒体では支持体としてポリエチレンナフタレートが用いられることが原因であること、さらにはより剛性の高い支持体の使用も提案されているが、これらは厚みと外径のバランスが悪く、逆に特性を劣化させていることを見いだしたのである。そしてさらに検討した結果、以下のような媒体とすることで、本発明の目的を達成することを見いだし、本発明に至ったものである。

【0009】 すなわち、本発明は、非磁性支持体上に実質的に非磁性である下地層と強磁性金属微粉末または強磁性六方晶フェライト微粉末を結合剤中に分散してなる磁性層をこの順に設けてなり、非磁性支持体が中心面平均表面粗さS Ra 10 nm以下のポリエチレンナフタレートであり、非磁性支持体の厚みd μmと記録領域の最外径D mmの間に、関係式(1)： $1.00 \leq D/d \leq 2.00$ の関係が成り立つことを特徴とするディスク状磁気記録媒体であり、従来の技術では得ることができなかった、あらゆる環境下とサイズにおいて、優れた電磁変換特性を得ることができることを見いだしたのである。

【0010】 本発明においては、関係式(1)： $1.00 \leq D/d \leq 2.00$ は、 $1.3 \leq D/d \leq 1.7$ の範

明が好ましい。

【構成要件と効果の関係】本発明がかかる効果をもたらす理由は定かではないが、次のように考えられる。ディスクの高密度記録を行う場合、ヘッドと媒体との接触を適度にかつ一定に制御することが必要である。しかし、ディスクの回転速度を大きくすると、以下のような現象が起こると考えられる。高速回転によりヘッドが浮上しやすくなるとともに、高速で回転するフレキシブルディスク媒体の振動や面振れ等の変形や変動も大きくなるため、ヘッドと媒体の位置関係を安定に保つことが難しく出力の低下を招くことになる。特にこの現象は周速の大きいディスクの外周部で著しいことがわかった。ヘッドの浮上性は周速だけではなく、媒体の表面性も関係していると推定され、変形や変動は媒体の剛性が関係していると推定される。

【0011】また、フレキシブルディスク媒体では、ヘッドの圧力に対しディスク中心またはディスク中心ホールの端部からの距離によって媒体のたわみややすさが異なるため、安定したヘッドの接触状態を得るためにはディスクの剛性を制御する必要がある。従って、同様な理由でディスクサイズによっては、媒体の剛性を変えてたわみややすさを変える必要が生じると考えられる。

【0012】一方、フレキシブルディスク媒体では、媒体がヘッド周辺でヘッド形状に従うように変形することで、逆にヘッドとの接触状態を一定に保つ役割を果たしていると考えられ、これらも周速や、媒体の剛性と表面性が関係していると推定される。以上のような現象は、複雑に作用しているため正確に予測することは難しい。

【0013】本発明になるポリエチレンナフタレート

(PEN)を支持体として用いたディスク媒体は、特に高速回転での高密度記録において、ディスクの変動、変形が大きく、かつ周速が高く安定したヘッド接触状態が得にくいディスク外周部において、従来用いられていたポリエチレンテレフタレート(PET)に比較して格段に優れた特性、即ち、面振れを抑制し、ヘッド当たりが改善されることを実験的に確認したものである。

【0014】これは、ポリエチレンテレフタレートと剛性の異なるポリエチレンナフタレートが、本発明のごとき構成を有することで、ヘッドと媒体の上記のような複雑な現象のバランスがとれるためと推定される。

【支持体に関する記載】本発明に用いられる非磁性支持体は、ポリエチレンナフタレートからなる。非磁性支持体の厚味 d は、本発明の前記関係式(1)を満足する厚味であるが、本発明では平均厚味を指し、具体的には、東京精密(株)製、デジタル厚み計MINICONを使用して、10点以上の測定値の平均値を求めたものを言う。 d の範囲は、関係式(1)の $1.00 \leq D/d \leq 2.00$ を変形すれば、 $0.5D \leq d \leq D$ から決定することができる。例えば、 D が35mmの場合は、 $17.5 \mu\text{m} \leq d \leq 35 \mu\text{m}$ となり、 D が140mmの場合

は、 $70 \mu\text{m} \leq d \leq 140 \mu\text{m}$ となる。

【0015】本発明は、必要に応じ磁性層側の面とその反対側の面(ベース面)の表面粗さを変えるため積層タイプの支持体を用いることもできる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理、などをおこなっても良い。本発明の目的を達成するには、非磁性支持体としてWYKO社製TOPO-3Dのmirau法で測定した中心面平均表面粗さ SRa は10nm以下であるが、好ましくは5nm以下のものを使用する必要がある。これらの非磁性支持体は単に中心面平均表面粗さが小さいだけではなく、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィルターの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィルターとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末があげられる。支持体の最大高さ SR_{max} は $1 \mu\text{m}$ 以下、十点平均粗さ SR_z は $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面山高さは SR_p は $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面谷深さ SR_v は $0.5 \mu\text{m}$ 以下、中心面面積率 SR_r は10%以上、90%以下、平均波長 $S\lambda_a$ は $5 \mu\text{m}$ 以上、 $300 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。所望の電磁変換特性と耐久性を得るため、これら支持体の表面突起分布をフィルターにより任意にコントロールできるものであり、 $0.01 \mu\text{m}$ から $1 \mu\text{m}$ の大きさのもの各々を 0.1mm^2 あたり0個から2000個の範囲でコントロールすることができる。

【0016】本発明に用いられる非磁性支持体の $F-5$ 値は好ましくは $10 \sim 40 \text{Kg/mm}^2$ 、また、支持体の $105^\circ\text{C} 30$ 分での熱収縮率は好ましくは 0.5% 以下であるが、さらに好ましくは 0.3% 以下、 $80^\circ\text{C} 30$ 分での熱収縮率は好ましくは 0.3% 以下、さらに好ましくは 0.2% 以下である。弾性率は $500 \sim 1400 \text{Kg/mm}^2$ であるが、好ましくは $600 \sim 1000 \text{Kg/mm}^2$ である。温度膨張係数は $10^{-6} \sim 10^{-5}/^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-5}/^\circ\text{C}$ である。湿度膨張係数は $10^{-4} \sim 10^{-3}/\text{RH}\%$ 以下であり、好ましくは $10^{-4}/\text{RH}\%$ 以下である。これらの熱特性、寸法特性、機械強度特性は支持体の面内各方向に対し10%以内の差でほぼ等しいことが好ましい。

【0017】このような特性を有するポリエチレンナフタレート支持体を得るためには、成膜時の縦横の延伸度をコントロールして面内方向で特性差が生じないようにすることが好ましい。

【形状と層構成に関する記載】本発明のディスク状磁気記録媒体の形状は、特に制限はない。本発明において、記録領域の最外径 D は関係式(1)を満足しなければならない。図1は本発明のディスク状磁気記録媒体の一例を示す平面図で b をディスク外径とするものであり、 D は、記録領域の最外周の直径に相当するものとして定義

される。

【0018】Dは、特に制限はないが、好ましい態様としては、特に大容量化を目的としたものでは70mm以上、140mm以下であり、特に小型化を目的としたものでは35mm以上、70mm未満である。前者は記録領域の最外周eでの周速が10m/s以上での記録、再生により大きな効果を示し、後者は記録領域の最外周eでの周速が5m/s以上での記録、再生により大きな効果を示す。

【0019】記録領域の最外周の周速Vとディスク回転速度 α (rpm)とは、 $V = \alpha \cdot \pi D / 60000 = 5.23 \times 10^{-5} \alpha \cdot D$ (m/s) ($\alpha = \text{rpm}$) の関係があり、Dと回転速度の値からVを求めることができる。ディスク回転速度 α は一般には600rpm以上、8000rpm以下であり、好ましくは2000rpm以上、5000rpm以下である。

【0020】ディスクの中心孔径aは一般には10mm以上、50mm以下である。記録領域の内周部は周速が低く面振れも小さいが、外周部より媒体の剛性が強くなるため、記録領域の最内周の径 $(a + 2f)$ は十分なヘッドペネトレーション特性が得られるように、ディスク中心またはディスク中心孔の端部から最適な距離に設定される。中心孔最外周と記録領域の最内周との距離fは、通常、1~40mm、好ましくは3~20mmの範囲であり、距離が小さすぎると剛性が強くなりすぎ好ましくなく、距離が大きすぎると記録領域が狭くなり好ましくない。

【0021】また、ディスク外周と記録領域の最外周との距離cは、通常、0.2~10mm、好ましくは0.5~3.0mmの範囲である。本発明の磁気記録媒体の厚み構成としては、非磁性支持体は記録領域の最外径Dに対し所定の比率を有することが必要である。非磁性支持体と非磁性層また磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗り層厚みは0.01~2 μm 、好ましくは0.02~0.5 μm である。本願は通常支持体両面に非磁性層と磁性層を設けてなる両面磁性層ディスク状媒体であるが、片面のみに設けてもかまわない。この場合、帯電防止やカール補正などの効果を出すために非磁性層、磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~4 μm 、好ましくは0.3~2.0 μm である。これらの下塗り層、バックコート層は公知のものが使用できる。

【0022】本発明の媒体の磁性層の厚みは用いるヘッドの飽和磁化量やヘッドギャップ長、記録信号の帯域により最適化されるものであるが、一般には0.01 μm 以上1.0 μm 以下であり、好ましくは0.05 μm 以上0.5 μm 以下、更に好ましくは0.4 μm 以下である。磁性層を異なる磁気特性を有する2層以上に分離してもかまわず、公知の重層磁性層に関する構成が適用できる。

【0023】本発明になる媒体の下地層である非磁性層の厚みは0.2 μm 以上5.0 μm 以下、好ましくは0.5 μm 以上3.0 μm 以下、さらに好ましくは1.0 μm 以上2.5 μm 以下である。なお、本願媒体の下地層は実質的に非磁性層であればその効果を発揮するものであり、たとえば不純物としてあるいは意図的に少量の磁性体を含んでも、本願の効果を示すものであり、本願と実質的に同一の構成と見なすことができることは言うまでもない。実質的に非磁性層とは下地層の残留磁束密度が100G以下または抗磁力が100Oe以下であることを示し、好ましくは残留磁束密度と抗磁力をもたないことを示す。

【強磁性金属微粉末に関する記載】本発明の磁性層に使用する強磁性金属微粉末としては、 $\alpha\text{-Fe}$ を主成分とする強磁性合金粉末が好ましい。これらの強磁性金属微粉末には所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ca、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、Bなどの原子を含んでもかまわない。特に、Al、Si、Ca、Y、Ba、La、Nd、Co、Ni、Bの少なくとも1つを $\alpha\text{-Fe}$ 以外に含むことが好ましく、Co、Y、Alの少なくとも一つを含むことがさらに好ましい。Coの含有量はFeに対して0原子%以上40原子%以下が好ましく、さらに好ましくは15原子%以上35%以下、より好ましくは20原子%以上35原子%以下である。Yの含有量は1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。Alは1.5原子%以上12原子%以下が好ましく、さらに好ましくは3原子%以上10原子%以下、より好ましくは4原子%以上9原子%以下である。これらの強磁性金属微粉末にはあとで述べる分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤などで分散前にあらかじめ処理を行ってもかまわない。

【0024】強磁性金属微粉末には少量の水酸化物、または酸化物が含まれてもよい。強磁性金属微粉末の公知の製造方法により得られたものを用いることができ、下記の方法を挙げることができる。複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）と水素などの還元性気体で還元する方法、酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-C粒子などを得る方法、金属カルボニル化合物を熱分解する方法、強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法、金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法などである。このようにして得られた強磁性合金粉末は公知の徐酸化処理、すなわち有機溶剤に浸漬したのち乾燥させる方法、有機溶剤に浸漬したのち酸素含有ガスを送り込んで表面に酸化膜を形成したのち乾燥させる方法、有機溶剤を用

いずれ酸素ガスと不活性ガスの分圧を調整して表面に酸化皮膜を形成する方法のいずれを施したものでも用いることができる。

【0025】本発明の磁性層の強磁性金属微粉末をBET法による比表面積で表せば $45 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは $50 \sim 70 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下ではノイズが高くなり、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上では表面性が得にくく好ましくない。本発明の磁性層の強磁性金属微粉末の結晶子サイズは $350 \sim 800 \text{ \AA}$ であり、好ましくは $250 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、更に好ましくは $200 \sim 1400 \text{ \AA}$ である。強磁性金属微粉末の長軸径は $0.02 \mu\text{m}$ 以上 $0.25 \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $0.15 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下である。強磁性金属微粉末の針状比は3以上15以下が好ましく、さらには5以上12以下が好ましい。強磁性金属微粉末の σ_s は $100 \sim 180 \text{ emu/g}$ であり、好ましくは $110 \text{ emu/g} \sim 170 \text{ emu/g}$ 、更に好ましくは $125 \sim 160 \text{ emu/g}$ である。強磁性金属微粉末の抗磁力は 14000e 以上 35000e 以下が好ましく、更に好ましくは 18000e 以上 30000e 以下である。

【0026】強磁性金属微粉末の含水率は $0.01 \sim 2\%$ とするのが好ましい。結合剤の種類によって強磁性金属微粉末の含水率は最適化するのが好ましい。強磁性金属微粉末のpHは、用いる結合剤との組み合わせにより最適化することが好ましい。その範囲は $4 \sim 12$ であるが、好ましくは $6 \sim 10$ である。強磁性金属微粉末は必要に応じ、Al、Si、Pまたはこれらの化合物などで表面処理を施してもかまわない。その量は強磁性金属微粉末に対し $0.1 \sim 10\%$ であり表面処理を施すと脂肪酸などの潤滑剤の吸着が 100 mg/m^2 以下になり好ましい。強磁性金属微粉末には可溶性のNa、Ca、Fe、Ni、Srなどの無機イオンを含む場合がある。これらは、本質的に無い方が好ましいが、 200 ppm 以下であれば特に特性に影響を与えることは少ない。また、本発明に用いられる強磁性金属微粉末は空孔が少ないほうが好ましくその値は 20 容積%以下、さらに好ましくは 5 容積%以下である。また形状については先に示した粒子サイズについての特性を満足すれば針状、米粒状、紡錘状のいずれでもかまわない。強磁性金属微粉末の自体のSFDは小さい方が好ましく、 0.8 以下が好ましい。強磁性金属微粉末のHcの分布を小さくする必要がある。尚、SFDが 0.8 以下であると、電磁変換特性が良好で、出力が高く、また、磁化反転がシャープでピークシフトも少なくなり、高密度デジタル磁気記録に好適である。Hcの分布を小さくするためには、強磁性金属微粉末においてはゲータイトの粒度分布を良くする、焼結を防止するなどの方法がある。

〔六方晶フェライト微粉末に関する記載〕本発明の最上層に含まれる六方晶フェライトとしてバリウムフェライ

ト、ストロンチウムフェライト、鉛フェライト、カルシウムフェライトの各置換体、Co置換体等がある。具体的にはマグネトブランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト、スピネルで粒子表面を被覆したマグネトブランバイト型フェライト、更に一部スピネル相を含有したマグネトブランバイト型のバリウムフェライト及びストロンチウムフェライト等が挙げられ、その他所定の原子以外にAl、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Ru、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Co、Mn、Zn、Ni、Sr、B、Ga、Nbなどの原子を含んでもかまわない。一般にはCo-Ti、Co-Ti-Zr、Co-Ti-Zn、Ni-Ti-Zn、Nb-Zn-Co、Sb-Zn-Co、Nb-Zn等の元素を添加した物を使用することができる。原料・製法によっては特有の不純物を含有するものもある。

【0027】粒子サイズは六角板径で $10 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ nm}$ である。磁気抵抗ヘッドで再生する場合は、低ノイズにする必要があり、板径は 40 nm 以下が好ましいが、 10 nm 以下では熱揺らぎのため安定な磁化が望めない。 200 nm 以上ではノイズが高く、いずれも高密度磁気記録には向かない。板状比(板径/板厚)は $1 \sim 15$ が望ましい。好ましくは $2 \sim 7$ である。板状比が小さいと磁性層中の充填性は高くなり好ましいが、十分な配向性が得られない。 15 より大きいと粒子間のスタッキングによりノイズが大きくなる。この粒子サイズ範囲のBET法による比表面積は $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ を示す。比表面積は概ね粒子板径と板厚からの算術計算値と一致する。結晶子サイズは $50 \sim 450 \text{ \AA}$ 、好ましくは $100 \sim 350 \text{ \AA}$ である。粒子板径・板厚の分布は通常狭いほど好ましい。数値化は困難であるが粒子TEM写真より 500 粒子を無作為に測定する事で比較できる。分布は正規分布ではない場合が多いが、計算して平均サイズに対する標準偏差で表すと $\sigma/\text{平均サイズ} = 0.1 \sim 2.0$ である。粒子サイズ分布をシャープにするには粒子生成反応系をできるだけ均一にすると共に、生成した粒子に分布改良処理を施すことも行われている。たとえば酸溶液中で超微細粒子を selektions 的に溶解する方法等も知られている。磁性体で測定される抗磁力Hcは $5000\text{e} \sim 50000\text{e}$ 程度まで作成できる。Hcは高い方が高密度記録に有利であるが、記録ヘッドの能力で制限される。通常 8000e から 40000e 程度であるが、好ましくは 15000e 以上、 35000e 以下である。ヘッドの飽和磁化が 1.4 テスラを超える場合は、 20000e 以上にすることが好ましい。Hcは粒子サイズ(板径・板厚)、含有元素の種類と量、元素の置換サイト、粒子生成反応条件等により制御できる。飽和磁化 σ_s は $10 \text{ emu/g} \sim 80 \text{ emu/g}$ である。 σ_s は高い方が好ましいが微粒子になるほど小さくなる傾向があ

る。α改良のためマグネトブランバイトフェライトにスピネルフェライトを複合すること、含有元素の種類と添加量の選択等が良く知られている。またⅣ型六方晶フェライトを用いることも可能である。磁性体を分散する際に磁性体粒子表面を分散媒、結合剤に合った物質で処理することも行われている。表面処理材は無機化合物、有機化合物が使用される。主な化合物としてはSi、Al、P、等の酸化物または水酸化物、各種シランカップリング剤、各種チタンカップリング剤が代表例である。量は磁性体に対して0.1～10%である。磁性体のPHも分散に重要である。通常4～12程度で分散媒、結合剤により最適値があるが、媒体の化学的安定性、保存性から6～10程度が選択される。磁性体に含まれる水分も分散に影響する。分散媒、結合剤により最適値があるが通常0.01～2.0%が選ばれる。六方晶フェライトの製法としては、①酸化バリウム・酸化鉄・鉄を置換する金属酸化物とガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後溶融し、急冷して非晶質体とし、次いで再加熱処理した後、洗浄・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法、②バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後100℃以上で液相加熱した後洗浄・乾燥・粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法、③バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後乾燥し1100℃以下で処理し、粉砕してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法、等があるが、本発明は製法を選ばない。

〔下地層に関する記載〕次に下地層（以下、下層または非磁性層ともいう）を用いる場合、それに関する詳細な内容について説明する。本発明の下地層に用いられる無機粉末は、非磁性粉末であり、例えば、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物、等の無機化合物から選択することができる。無機化合物としては例えばα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、γ-アルミナ、θ-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、グータイト、コラングム、窒化珪素、チタンカーバイド、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデンなどが単独または組合せて使用される。特に好ましいのは、粒度分布の小ささ、機能付与の手段が多いこと等から、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいのは二酸化チタン、α酸化鉄である。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005～2μmが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒度分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。とりわけ好ましいのは非磁性粉末の粒子

サイズは0.01μm～0.2μmである。特に、非磁性粉末が粒状金属酸化物である場合は、平均粒子径0.08μm以下が好ましく、針状金属酸化物である場合は、長軸長が0.3μm以下が好ましい。タッブ密度は0.05～2g/ml、好ましくは0.2～1.5g/mlである。非磁性粉末の含水率は0.1～5重量%、好ましくは0.2～3重量%、更に好ましくは0.3～1.5重量%である。非磁性粉末のpHは2～11であるが、pHは5.5～10の間が特に好ましい。非磁性粉末の比表面積は1～100m²/g、好ましくは5～80m²/g、更に好ましくは10～70m²/gである。非磁性粉末の結晶子サイズは0.004μm～1μmが好ましく、0.04μm～0.1μmが更に好ましい。DBP（ジブチルフタレート）を用いた吸油量は5～100ml/100g、好ましくは10～80ml/100g、更に好ましくは20～60ml/100gである。比重は1～12、好ましくは3～6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。モース硬度は4以上、10以下のものが好ましい。非磁性粉末のSA（ステアリン酸）吸着量は1～20μmol/m²、好ましくは2～15μmol/m²、さらに好ましくは3～8μmol/m²である。pHは3～6の間にあることが好ましい。これらの非磁性粉末の表面にはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、SnO₂、Sb₂O₃、ZnO、Y₂O₃で表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂であるが、更に好ましいのはAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表面をシリカで処理する方法、またはその逆の方法を採ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。これらの表面処理量は、用いる結合剤、分散条件などにより最適化すべきことは言うまでもない。

【0028】本発明の下層に用いられる非磁性粉末の具体的な例としては、昭和電工製ナノキト、住友化学製HIT-100、ZAG1、戸田工業社製αヘマタイトDPN-250、DPN-250BX、DPN-245、DPN-270BX、DBN-SA1、DBN-SA3、石原産業製酸化チタンTTO-51B、TTO-55A、TTO-55B、TTO-55C、TTO-55S、TTO-55D、SN-100、αヘマタイトE270、E271、E300、E303、チタン工業製酸化チタンSTT-4D、STT-30D、STT-30、STT-65C、αヘマタイトα-40、テイカ製MT-100S、MT-100T、MT-150W、MT-500B、MT-600B、MT-100F、MT-500HD、堺化学製FINEX-25、BF-1、BF-10、BF-20、ST-M、同和産業製DEF

IC-Y、DEFIC-R、日本アエロジル製AS2B M、TiO2P25、宇部興産製J00A、500A、及びそれを焼成したものが挙げられる。特に好ましい非磁性粉末は二酸化チタンとα-酸化鉄である。

【0029】下層にカーボンブラックを混合させて公知の効果である表面電気抵抗 R_s を下げる、光透過率を小さくすることができるとともに、所望のマイクロビッカース硬度を得る事ができる。また、下層にカーボンブラックを含ませることで潤滑剤貯蔵の効果をもたらすことも可能である。カーボンブラックの種類はゴム用フナース、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。下層のカーボンブラックは所望する効果によって、以下のような特性を最適化すべきであり、併用することでより効果が得られることがある。

【0030】下層のカーボンブラックの比表面積は100~500 m^2/g 、好ましくは150~400 m^2/g 、DBP吸油量は20~400 $\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは30~200 $\text{ml}/100\text{g}$ である。カーボンブラックの粒子径は5 μm ~80 μm 、好ましくは10~50 μm 、さらに好ましくは10~40 μm である。カーボンブラックのpHは2~10、含水率は0.1~10%、タッブ密度は0.1~1 g/ml が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化成工業社製#3050B、#3150B、#3250B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コンロンピアカーボン社製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー社製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機粉末に対して50重量%を越えない範囲、非磁性層総重量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができる。本発明で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」(カーボンブラック協会編)を参考にすることができる。

【0031】また下層には有機質粉末を目的に応じて、添加することもできる。例えば、アクリルスチレン系樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン系樹脂粉末、フクロシアニン系顔料が挙げられるが、ポリオレフ

イン系樹脂粉末、ポリエステル系樹脂粉末、ポリアミド系樹脂粉末、ポリイミド系樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂も使用することができる。その製法は特開昭62-18564号、特開昭60-255827号に記載されているようなものが使用できる。

【0032】下層の結合剤樹脂、潤滑剤、分散剤、添加剤、溶剤、分散方法その他は以下に記載する磁性層のそれが適用できる。特に、結合剤樹脂量、種類、添加剤、分散剤の添加量、種類に関しては磁性層に関する公知技術が適用できる。

【結合剤に関する記載】本発明に使用される結合剤としては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が-100~150℃、数平均分子量が1000~200000、好ましくは10000~100000、重合度が約50~1000程度のものである。

【0033】このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネート-ポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。また、公知の電子線硬化型樹脂を各層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル酢酸ビニルマレイン酸共重合体、から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものがあげられる。

【0034】ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポリウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るためには必要に応じて、C/O

M、SO₃M、OSO₃M、P=O(OM)₂、O-P=O(OM)₂、(以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基)、OH、NR₂、N⁺R₃(Rは炭化水素基)エポキシ基、SH、CN、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをもちいることが好ましい。このような極性基の量は10⁻¹~10⁻³wt%/gであり、好ましくは10⁻²~10⁻³wt%/gである。

【0035】本発明に用いられるこれらの結合剤の具体的な例としてはユニオンカーバイト社製VAGH、VYHH、VMCH、VAGF、VAGD、VROH、VYES、VYNC、VMCC、XYHL、XYSG、PKHH、PKIJ、PKHC、PKFE、日信化学工業社製、MPR-TA、MPR-TAS、MPR-TAL、MPR-TSN、MPR-TMF、MPR-TS、MPR-TM、MPR-TAO、電気化学社製1000W、DX80、DX81、DX82、DX83、100FD、日本ゼオン社製MR-104、MR-105、MR110、MR100、MR555、400X-110A、日本ポリウレタン社製ニッポランN2301、N2302、N2304、大日本インキ社製バンデックスT-5105、T-R3080、T-5201、パーノックD-400、D-210-80、クリスボン6109、7209、東洋紡社製バイロンUR8200、UR8300、UR-8700、RV530、RV280、大日精化社製、ダイフェラミン4020、5020、5100、5300、9020、9022、7020、三菱化成社製、MX5004、三洋化成社製サンプルSP-150、旭化成社製サランF310、F210などがあげられる。

【0036】本発明の非磁性層、磁性層に用いられる結合剤は非磁性粉末(カーボンブラックは除く)または磁性体に対し、5~50重量%の範囲、好ましくは10~30重量%の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は5~30重量%、ポリウレタン樹脂を用いる場合は2~20重量%、ポリイソシアネートは2~20重量%の範囲でこれらを組み合わせて用いることが好ましいが、例えば、微量の脱塩素によりヘッド腐食が起こる場合は、ポリウレタンのみまたはポリウレタンとイソシアネートのみを使用することも可能である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が-50~150℃、好ましくは0℃~100℃、破断伸びが100~2000%、破断応力は0.05~10Kg/mm²、降伏点は0.05~10Kg/mm²が好ましい。

【0037】本発明の磁気記録媒体は二層以上からなる。従って、結合剤、結合剤中に占める塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート、あるいはそれ以外の樹脂の量、磁性層を形成する各樹脂の分子量、極性基量、あるいは先に述べた樹脂の物理特性などを必要に応じ非磁性層、磁性層とで変えることはもちろ

ん可能であり、むしろ各層で最適化すべきであり、多層磁性層に関する公知技術を適用できる。例えば、各層でバインダー量を変更する場合、磁性層表面の擦傷を減らすためには磁性層のバインダー量を増量することが有効であり、ヘッドに対するヘッドタッチを良好にするためには、非磁性層のバインダー量を多くして柔軟性を持たせることができる。

【0038】本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1、5-ジイソシアネート、o-トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで各層とももちいることができる。

【カーボンブラック、研磨剤に関する記載】本発明の磁性層に使用されるカーボンブラックはゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック、等を用いることができる。比表面積は5~500m²/g、DBP吸油量は10~400ml/100g、粒子径は5nm~300nm、pHは2~10、含水率は0.1~10%、タッパ密度は0.1~1g/cc、が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット社製、BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、905、800、700、VULCAN XC-72、旭カーボン社製、#80、#60、#55、#50、#35、三菱化成工業社製、#2400B、#2300、#900、#1000#30、#40、#10B、コロンビアカーボン社製、CONDUCTEX SC、RAVEN 150、50、40、15、RAVEN-MT-P、日本EC社製、ケッチェンブラックEC、などがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラフト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで使用することができ

る。カーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量の0.1～30%でもちいることが好ましい。カーボンブラックは磁性体の帯電防止、磨擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用されるこれらのカーボンブラックは上層、下層でその種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pHなどの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能であり、むしろ各層で最適化すべきものである。本発明の磁性層で使用できるカーボンブラックは例えば「カーボンブラック便覧」カーボンブラック協会編を参考にすることができる。本発明に用いられる研磨剤としてはα化率90%以上のα-アルミナ、β-アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、α-酸化鉄、コランダム、人造グイアモンド、窒化珪素、炭化珪素チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料が単独または組合せで使用される。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが主成分が90%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01～2μmが好ましく、特に電磁変換特性を高めるためには、その粒度分布が狭い方が好ましい。また耐久性を向上させるには必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることも可能である。クランプ密度は0.3～2g/cc、含水率は0.1～5%、pHは2～11、比表面積は1～30m²/g、が好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状、のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。具体的には住友化学社製AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT20、HIT30、HIT55、HIT60、HIT70、HIT80、HIT100、レイノルズ社製、ERC-DBM、HP-DBM、HPS-DBM、不二見研磨剤社製、WA10000、上村工業社製、UB20、日本化学工業社製、G-5、クロメックスU2、クロメックスU1、戸田工業社製、TF100、TF110、イビデン社製、パークランダムウルトラファイン、昭和鉱業社製、B-3などが挙げられる。これらの研磨剤は必要に応じて非磁性層に添加することもできる。非磁性層に添加することで表面形状を制御したり、研磨剤の突出状態を制御したりすることができる。これら磁性層、非磁性層の添加する研磨剤の粒径、量はむしろ最適値に設定すべきものである。

【添加剤に関する説明】本発明の磁性層と非磁性層に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものが使用される。二硫

化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フェニルホスホン酸、アミノキノロン類、各種シランカップリング剤、チタンカップリング剤、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（Li、Na、K、Cuなど）または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール、（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪酸アミン、などが使用できる。

【0039】これらの具体例としては脂肪酸では、カプリン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、イソステアリン酸、などが挙げられる。エステル類ではブチルステアレート、オクチルステアレート、アミルステアレート、イソオクチルステアレート、ブチルミリスチレート、オクチルミリスチレート、ブトキシエチルステアレート、ブトキシジエチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-オクチルドデシルパルミテート、2-ヘキシルドデシルパルミテート、イソヘキサデシルステアレート、オレイルオレエート、ドデシルステアレート、トリデシルステアレート、エルカ酸オレイル、ネオペンチルグリコールジデカノエート、アルコール類ではオレイルアルコール、ステアリルアルコール、ラウリルアルコール、などがあげられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体、等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒザントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基、などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベグイン型、等の阿

性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産案図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

【0040】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は個々に異なる物理的作用を有するものであり、その種類、量、および相乗効果を生み出す潤滑剤の併用比率は目的に応じ最適に定められるべきものである。非磁性層、磁性層で磁点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点、融点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を中間層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。一般には潤滑剤の総量として磁性体または非磁性粉末に対し、0.1%~50%、好ましくは2%~25%の範囲で選択される。

【0041】また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性および非磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない。例えば、混練工程前に磁性体と混合する場合、磁性体と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。本発明で用いられる有機溶媒は公知のものが使用でき、例えば特開昭6-68453に記載の溶剤を用いることができる。

【製法に関する記載】本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、非磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程として用いることができる。混練工程ではオープンミキ、連続ミキ、加圧ミキ、エクストルージョンなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。ミキを用いる場合は磁性体または非磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部(ただし全結合剤の30%以上が

好ましい)および磁性体100部に対し15~500部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特願昭62-264722、特願昭62-236872に記載されている。また、磁性層液および非磁性層液を分散させるにはガラスビーズを用いることができるが、高比重の分散メディアであるジルコニアビーズ、チタニアビーズ、スチールビーズが好適である。これら分散メディアの粒径と充填率は最適化して用いられる。分散機は公知のものを使用することができる。

【0042】本発明で重層構成の磁気記録媒体を塗布する場合、以下のような方式を用いることが好ましい。第一に磁性塗料の塗布で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置等により、まず下地層を塗布し、下地層がウェット状態のうちに特公平1-46186や特開昭60-238179、特開平2-265672に開示されている支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法。第二に特開昭63-88080、特開平2-17971、特開平2-265672に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵する一つの塗布ヘッドにより上下層をほぼ同時に塗布する方法。第三に特開平2-174965に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により上下層をほぼ同時に塗布する方法である。なお、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174や特開平1-236968に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。さらに、塗布液の粘度については、特開平1-312659に開示されている数値範囲を満足する必要がある。本願の構成を実現するには下地層を塗布し乾燥させたのち、その上に磁性層を設ける逐次重層塗布をもちいてもむろんかまわず、本発明の効果が失われるものではない。ただし、塗布欠陥を少なくし、ドロップアウトなどの品質を向上させるためには、前述の同時重層塗布を用いることが好ましい。

【0043】配向装置を用いず無配向でも十分に等方的な配向性が得られることもあるが、コバルト磁石を斜めに交互に配置する、ソレノイドで交流磁場を印加するなど公知のランダム配向装置を用いることが好ましい。等方的な配向とは強磁性金属微粉末の場合、一般的には面内2次元ランダムが好ましいが、垂直成分をもたせて3次元ランダムとすることもできる。六方晶フェライトの場合は一般的に面内および垂直方向の3次元ランダムになりやすいが、面内2次元ランダムとすることも可能である。また異極対向磁石など公知の方法を用い、垂直配向とすることで円周方向に等方的な磁気特性を付与することもできる。特に高密度記録を行う場合は垂直配向が好ましい。乾燥風の温度、風量、塗布速度を制御することで塗膜の乾燥位置を制御できる様にすることが好まし

く、塗布速度は20m/分～1000m/分、乾燥風の温度は60℃以上が好ましい、また磁石ゾーンに入る前に適度の予備乾燥を行なう事もできる。

【0044】カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールまたは金属ロールで処理するが、特に両面磁性層とする場合は金属ロール同志で処理することが好ましい。処理温度は、好ましくは50℃以上、さらに好ましくは100℃以上である。線圧力は好ましくは200Kg/cm以上、さらに好ましくは300Kg/cm

以上である。
【物理特性に関する記載】本発明になる磁気記録媒体の磁性層の飽和磁束密度は強磁性金属微粉末をもちいた場合2000G(ガウス)以上5000G以下、六方晶フェライトをもちいた場合は800G以上3000G以下である。抗磁力 H_c および H_r は1000Oe以上5000Oe以下であるが、好ましくは1500Oe以上、3000Oe以下である。抗磁力の分布は狭い方が好ましく、SFDおよびSFD r は0.6以下が好ましい。角形比は2次元ランダムの場合は0.55以上0.67以下で、好ましくは0.58以上、0.64以下、3次元ランダムの場合は0.45以上、0.55以下が好ましく、垂直配向の場合は垂直方向に0.6以上好ましくは0.7以上、反磁界補正を行った場合は0.7以上好ましくは0.8以上である。2次元ランダム、3次元ランダムとも配向度比は0.8以上が好ましい。2次元ランダムの場合、垂直方向の角形比、 B_r 、 H_c および H_r は面内方向の0.1～0.5倍以内とすることが好ましい。

【0045】本発明の磁気記録媒体のヘッドに対する摩擦係数は温度-10℃から40℃、湿度0%から95%の範囲において0.5以下、好ましくは0.3以下、表面固有抵抗は好ましくは磁性面 $10^4 \sim 10^{12}$ オーム/sq、帯電位は-500Vから+500V以内が好ましい。磁性層の0.5%伸びでの弾性率は面内各方向で好ましくは100～2000Kg/mm²、破断強度は好ましくは10～70Kg/mm²、磁気記録媒体の弾性率は面内各方向で好ましくは100～1500Kg/mm²、残留のびは好ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、もっとも好ましくは0.1%以下である。磁性層のガラス転移温度(110Hzで測定した動的*

磁性塗料 X

強磁性金属微粉末

組成: Fe 70%、Co 30%、

H_c 2300Oe、比表面積55m²/g、 σ_s 140emu/g

結晶子サイズ155nm、長軸長0.065 μ m、針状比 5

焼結防止剤 Al化合物 (Al/Fe 原子比 8%)

Y化合物 (Y/Fe 原子比 6%)

塩化ビニル共重合体 (-SO₂K含有)

*粘弾性測定(損失弾性率の極大点)は50℃以上120℃以下が好ましく、下層非磁性層のそれは0℃～100℃が好ましい。損失弾性率は $1 \times 10^4 \sim 8 \times 10^9$ dyn/cm²の範囲にあることが好ましく、損失正接は0.2以下であることが好ましい。損失正接が大きすぎると粘着故障が発生しやすい。これらの熱特性や機械特性は媒体の面内各方向で10%以内ではほぼ等しいことが好ましい。塗布液中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m²以下、さらに好ましくは10mg/m²以下である。塗布層が有する空隙率は非磁性層、磁性層とも好ましくは30容積%以下、さらに好ましくは20容積%以下である。空隙率は高出力を果たするためには小さい方が好ましいが、目的によってはある値を確保した方がよい場合がある。例えば、繰り返し用途が重視されるディスク媒体では空隙率が大きい方が走行耐久性は好ましいことが多い。

【0046】磁性層のTOPO-3Dのm i r a u法で測定した中心面表面粗さS R_a は10nm以下、好ましくは5nm以下、さらに好ましくは3nm以下である。磁性層の最大高さS R_{max} は0.5 μ m以下、十点平均粗さS R_z は0.3 μ m以下、中心面山高さS R_p は0.3 μ m以下、中心面谷深さS R_v は0.3 μ m以下、中心面面積率S R_r は20%以上、80%以下、平均波長S λ_n は5 μ m以上、300 μ m以下が好ましい。磁性層の表面突起は0.01 μ mから1 μ mの大きさのものを0個から2000個の範囲で任意に設定し、摩擦係数を最適化することが好ましい。これらは支持体のフィラーによる表面性のコントロールや磁性層に添加する粉体の粒径と量、カレンダ処理のロール表面形状などで容易にコントロールすることができる。カールは ± 3 mm以内とすることが好ましい。

【0047】本発明の磁気記録媒体で非磁性層と磁性層を有する場合、目的に応じ非磁性層と磁性層でこれらの物理特性を定めることができるのは容易に推定されることである。例えば、磁性層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に非磁性層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0048】

【実施例】

<塗料の作製>

100部

12部

21

22

MR110 (日本ゼオン社製)

ポリウレタン (—SO ₃ Na 含有) : UR8200 (東洋紡社製)	3部
α-アルミナ (平均粒径0.2 μm) : HIT55 (住友化学社製)	10部
#50 (旭カーボン社製)	5部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	3部
ステアリン酸	2部
メチルエチルケトン	180部
シクロヘキサノン	180部

磁性塗料 Y

バリウムフェライト磁性粉	100部
対Baモル比組成: Fe ₉ .10, Co ₀ .20, Zn ₀ .77	
Hc 2500 Oe, 比表面積 50 m ² /g, σs 58 emu/g	
粒径 30 nm, 板状比 3.5	

MR110 (日本ゼオン社製)	12部
UR8200 (東洋紡社製)	3部
HIT55 (住友化学社製)	10部
#50 (旭カーボン社製)	5部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	3部
ステアリン酸	2部
メチルエチルケトン	125部
シクロヘキサノン	125部

非磁性塗料 Z

非磁性粉末 TiO ₂ 結晶系ルチル	80部
平均一次粒子径 0.035 μm, BET法による比表面積 40 m ² /g	
pH 7 TiO ₂ 含有量 90%以上、	
DB-P吸油量 27~38 g/100g、	
表面処理剤 Al ₂ O ₃ 8重量%	
コンダクテックスSC-U (コロニビアンカーボン社製)	20部
MR110	12部
UR8200	5部
ブチルステアレート	10部
ブトキシエチルステアレート	5部
イソヘキサデシルステアレート	2部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン/シクロヘキサノン (8/2 混合溶剤)	250部

〔実施例、比較例に関する記載〕上記3つの塗料のそれぞれについて、各成分をニーダで混練したのち、サンドミルをもちいて分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを非磁性層の塗布液には10部、磁性層の塗布液には10部を加え、さらにそれぞれに酢酸ブチル40部を加え、1 μmの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層形成用および磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

【0049】得られた非磁性層塗布液Zを乾燥後の厚さが1.5 μmになるように、さらにその後その上に磁性層塗料Xを乾燥後の厚さが0.2 μmになるよう

に、厚さ58 μmで表面粗さが5 nmのポリエチレンナフタレート支持体上に同時重層塗布を行った。両層がまだ湿潤状態にあるうちに周波数50 Hz、磁場強度250 Gauss また周波数50 Hz、120 Gaussの2つの磁場強度交流磁場発生装置の中を通過されランダム配向処理をおこない乾燥後、7段のカレンダで温度90℃、線圧300 Kg/cmにて処理を行い、図1に示すようにディスク外径φ94 mmに打ち抜いたのち、表面研磨処理を行い得られたディスクをサンプルA-6とした。

【0050】続いて、3000 rpmでディスクを回転させ、記録領域の最外径Dが90 mmの位置で記録密度が

90kfcとなる信号の記録再生を行い、ディスク基準面に対するヘッド位置を上下させながら再生出力の変化との関係を調べた。最大出力値および、最大出力値に対し80%以上の出力が得られるヘッドの位置の範囲であるペネトレーションウィンドーを求めた。ペネトレーションウィンドーが大きいほど、安定した出力が得られることになる。またサンプルA-6の最大出力を0dBとした。

【0051】次に打ち抜き機のパンチャーの径を変えて異なる外径のディスクを作成し、記録領域の最外径Dを変化させたサンプルをA-1~A-5、A-7、A-8、B-1~B-8とし、同様の測定を行った。記録信号は記録密度が90kfcとなるように、測定する領域の最外径Dによってその記録周波数を変化させた。次に支持体の表面粗さと磁性層厚を変えたサンプルをA-9~キ

キA-12、B-9とし、同様の測定を行った。

【0052】次に支持体としてポリエチレンテレフタレート(PET)を用いたサンプルをB-10~B-13とし、同様の測定を行った。次に磁性層塗料Yを用いた以外は、サンプルA-6と同様にして得られたサンプルをA-13とし、同様の測定を行った。これらのサンプルの測定結果を表2に示した。

【0053】次に、表1あるいは2に示したサンプル(B-1~13(比較例)、A-1~13(実施例))の一部のサンプルにつき回転速度720rpmで同様の測定を行ない、その結果を表2のサンプルA-14~17(実施例)、B-14~16(比較例)に示した。

【0054】

【表1】

サンプルNo.	磁性体	非磁性支持体			磁性層		ディスク				最大出力 (dB)	ヘッドレシ ス(μm)
		種類	d (μm)	SRa (nm)	厚み (μm)	SRa (nm)	D (mm)	D/d	α (rpm)	V (m/s)		
B-1	M	PEN	15	5	0.2	3.2	35	2.33	3000	5.5	-2.1	64
A-1	M	PEN	22	5	0.2	3.2	35	1.59	3000	5.5	-0.5	324
B-2	M	PEN	42	5	0.2	3.2	35	0.83	3000	5.5	-1.8	97
B-3	M	PEN	22	5	0.2	3.2	50	2.27	3000	7.9	-1.7	95
A-2	M	PEN	28	5	0.2	3.2	50	1.79	3000	7.9	-0.4	286
A-3	M	PEN	32	5	0.2	3.2	50	1.56	3000	7.9	-0.2	401
A-4	M	PEN	42	5	0.2	3.2	50	1.19	3000	7.9	-0.6	326
B-4	M	PEN	58	5	0.2	3.2	50	0.86	3000	7.9	-2.2	112
B-5	M	PEN	42	5	0.2	3.2	90	2.14	3000	14.1	-1.9	119
A-5	M	PEN	48	5	0.2	3.2	90	1.88	3000	14.1	-0.4	298
A-6	M	PEN	58	5	0.2	3.2	90	1.55	3000	14.1	0.0	367
A-7	M	PEN	72	5	0.2	3.2	90	1.25	3000	14.1	-0.1	328
B-6	M	PEN	92	5	0.2	3.2	90	0.92	3000	14.1	-1.7	131
B-7	M	PEN	58	5	0.2	3.2	140	2.41	3000	22.0	-2.7	70
A-8	M	PEN	92	5	0.2	3.2	140	1.52	3000	22.0	-0.5	219
B-8	M	PEN	150	5	0.2	3.2	140	0.93	3000	22.0	-2.2	101
A-9	M	PEN	58	3	0.2	2.2	90	1.55	3000	14.1	0.3	386

注) 磁性体M: 強磁性金属粉末系、非磁性支持体M: 非磁性金属粉末系、D: 記録領域の最外径、α: 回転速度、V: 記録領域の最外周の周速

【0055】

【表2】

表 2

サンプルNo.	磁性体	非磁性支持体			磁性層		ディスク				出力 (dB)	ペネトレーション (μm)
		種類	d (μm)	SRa (nm)	厚み (nm)	SRa (nm)	D (nm)	D/d	α ($^\circ$)	V (m/s)		
A-10	M	PEN	58	9	0.2	5	90	1.55	3000	14.1	-0.2	336
B-9	M	PEN	58	12	0.2	7.3	90	1.55	3000	14.1	-1.9	152
A-11	M	PEN	58	5	0.4	3.2	90	1.55	3000	14.1	-0.3	370
A-12	M	PEN	58	5	0.7	3.2	90	1.55	3000	14.1	-0.7	361
B-10	M	PET	22	5	0.2	3.2	35	1.59	3000	5.5	-1.0	102
B-11	M	PET	32	5	0.2	3.2	50	1.56	3000	7.9	-1.8	141
B-12	M	PET	58	5	0.2	3.2	90	1.55	3000	14.1	-1.4	122
B-13	M	PET	92	5	0.2	3.2	140	1.52	3000	22.0	-1.7	98
A-13	M	PEN	58	5	0.2	3.5	90	1.55	3000	14.1	1.1	393
A-14	M	PEN	22	5	0.2	3.2	35	1.59	720	1.3	0.1	388
A-15	M	PEN	32	5	0.2	3.2	50	1.56	720	1.9	0.3	432
A-16	M	PEN	58	5	0.2	3.2	90	1.55	720	3.4	0.2	390
A-17	M	PEN	92	5	0.2	3.2	140	1.52	720	5.3	-0.1	384
B-14	M	PET	22	5	0.2	3.2	35	1.59	720	1.3	-0.5	227
B-15	M	PET	32	5	0.2	3.2	50	1.56	720	1.9	-0.4	289
B-16	M	PET	58	5	0.2	3.2	90	1.55	720	3.4	-0.5	261
A-17	M	PET	92	5	0.2	3.2	140	1.52	720	5.3	-0.5	228

注) 磁性体 M: 磁性金属粉、非磁性支持体: バリウムフェライト
ディスクの D: 記録領域の最外径、 α : 回転速度、V: 記録領域の最外周の周速

【0056】〔実施例と比較例の対比〕本発明のディスク状媒体は、最大出力が高いばかりではなくヘッドペネトレーションのウィンドーが広く、山崩れも安定していることがわかる。また、従来の PET を用いたサンプル B-10~B-17 は出力が低いばかりでなく、ペネトレーションウィンドーが狭いことがわかる。特に高速回転のときポリエチレンナフタレートを用い、記録領域の最外径 D と非磁性支持体の厚み d の関係を本発明の構成とした本発明の媒体は、従来の PET を用いた媒体に比べ、著しくペネトレーションウィンドーが広がっていることがわかる。

〔測定法に関する記載〕支持体、磁性層の中心面平均表面粗さ SRa (表中、「表面粗さ」と表記) は、WYKO 社製 TOPOSD を用いて、MIRAU 法で約 $250 \times 250 \text{ nm}$ の面積の SRa を測定し求めた。測定波長約 650 nm にて球面補正、円筒補正を加えている。本方

式は光干渉にて測定する非接触表面粗さ計である。

【0057】磁性層の厚さは層断面の切片試料を作成して、走査型電子顕微鏡 (日立製作所製、S-700 型) による画像を撮影した断面写真から求めた。また、非磁性支持体の厚さ d は、東京精密 (株) 製、デジタル厚み計 MINICON を使用して、10 点以上の測定値の平均値である。

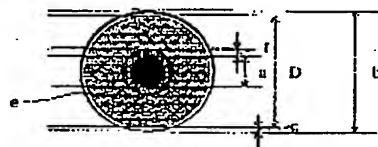
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のディスク状磁気記録媒体の一例を示す平面図である。

【符号の説明】

- a 中心孔径
- b ディスク外径
- c 記録領域の最外周
- D 記録領域の最外径

【図 1】



a: 中心孔径、b: ディスク外径
c: ディスク外径と記録領域の最外周との距離
D: 記録領域の最外径

図: 記録領域 □ 及び 図: 非記録領域 e: 記録領域の最外周